SEMI-WATER IMAGE DEVELOPABLE PHOTOSENSITIVE GOLD CONDUCTOR COMPOUND

Publication number: JP3205461

Publication date:

1991-09-06

Inventor:

UIRIAMU JIYON NIIBU; JIEIMUZU JIERII OZUBOON

Applicant:

DU PONT

Classification:

- international:

C08K3/00; C08K3/02; C08K3/04; C08L101/00; C09D4/00; C09D4/06; C09D5/24; G03F7/004; G03F7/032; G03F7/033; H01B1/16; H01B1/22; H05K1/09; H05K3/10; H05K3/02; C08K3/00; C08L101/00; C09D4/00; C09D4/06; C09D5/24; G03F7/004; G03F7/032; G03F7/033; H01B1/14; H01B1/22; H05K1/09; H05K3/10; H05K3/02; (IPC1-7): C08L101/00; C09D5/24; G03F7/004; G03F7/032;

C08L101/00; C09D5/24; G03F7/004; G03F7/0 H01B1/16; H01B1/22; H05K1/09; H05K3/10

- European:

G03F7/004M; G03F7/033; H05K1/09D

Application number: JP19900218292 19900821 Priority number(s): US19890396490 19890821

Also published as:

EP0414169 (A2) US5035980 (A1) EP0414169 (A3)

EP0414169 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP3205461

Abstract of corresponding document: EP0414169

A semi-aqueous developable photosensitive gold conductive composition which is fireable in a nonoxidizing atmosphere is developable in an aqueous solution containing 0.63 percent by weight sodium borate and 8.7 percent by weight butyl cellusolve.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-205461

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

43公開 平成3年(1991)9月6日

C 09 D 5/24 C 08 L 101/00 PQW KAA A KAB B 8016-4 J 8016-4 J 8016-4 J ※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

60発明の名称

半水性現像可能な感光性金導電体組成物

②特 題 平2-218292

❷出 願 平2(1990)8月21日

優先権主張

図1989年8月21日図米国(US) 3396,490

の発

ウイリアム・ジョン・ アメリカ合衆

ニープ

アメリカ合衆国デラウエア州 (19808) ウイルミントン。 ブルツクミードザサード、タナジヤードライブ2719

明 者 ジェ

ジエイムズ・ジエリ

ー・オズボーン

アメリカ合衆国ペンシルペニア州 (19348) ケネット ス

クエア。リツジアベニユー 609

の出 願 人 イー・アイ・デュポ

アメリカ合衆国デラウエア州ウイルミントン。マーケット

ン・ド・ネモアース・ス

ストリート 1007

アンド・コンパニー

個代 理 人 弁理士 高木 千嘉

外2名

最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 警

1.発明の名称. 半水性現象可能な感光性金導電 体組成物

2.特許請求の範囲

- 1)(a) 20m²/g未満の表面積対重量比を有し、そ して粒子の少くとも80重量%が0.5~10μa のサイズを有する金固体の数細粒子と
 - (b) 550~825℃の範囲のガラス転移温度および10m²/g未満の表面積対重量比を有する無 扱パインダーの散細粒子であってその粒子 の少くとも90重量%が1~10μmのサイズを 有しかつ(b)対(a)の重量比が0.0001~0.25 の範囲にあるもの

との混合物が

- (c) 有機重合体パインダー、
- (d) 光開始系
- (e) 光硬化性モノマーおよび
- (1) 有機媒体

からなる有機ピヒクル中に分散されている、 酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気 中で焼成できる半水性現象可能な感光性金導 電体組成物において、上記有機重合体バイン ダーが、(1)C,~C,•アルキルアクリレート、 C,~C,oアルキルメタクリレートあるいはそ れらの組合せを含む非酸性コモノマーおよび - (2)エチレン系不飽和カルポン酸を含む酸性 コモノマーからなるコポリマーまたはインタ ーポリマーであるが、すべての酸性コモノマ - はポリマーの 5 ~ 15重量 % 未満を構成し、 そして上記有機重合体パインダーは100,000 未満の分子量を有し、さらに活性線放射に像 露光した際の組成物は0.63重量%のホウ酸ナ トリウムおよび8.7重量%のプチルセルソル ブを含有する半水溶液中で現像可能なことを 特徴とする半水性現像可能な感光性金導電組 成物。

- 2)(a) 20 m */9未満の表面積対重量比を有しそして粒子の少くとも80重量%が0.5~10 μ m のサイズを有する金固体の数細粒子と
 - (b) 550~825℃の範囲のガラス転移温度および10a²/g未満の表面複対重量比を有する無機パインダーの微細粒子であってその粒子の少くとも90重量%が1~10μaのサイズを有しかつ(b)対(a)の重量比が0.0001~0.25の範囲にあるもの

との混合物が

- (c) 有機重合体パインダー、
- (d) 光開始系、
- (e) 光硬化性モノマーおよび
- (1) 有機媒体

からなる有機ビヒクル中に分散されている、 酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気 中で焼成できる半水性現像可能な感光性金導 電体組成物において、上記有機重合体バイン

-3-

本発明は解像力が高くかつ水性処理可能な改良された感光性金準電体組成物に関する。

さらに、それは焼成された金導電体パターンへのプレカーサとして作用しそして多層厚膜回路の形成に特に有用な導電体材料として役立つ能力を有する。

従来の技術

多層厚膜回路は単位面積当りの回路機能性を 増大させるために長年の間使用されてきた。その上、回路技術の最近の進歩によりこの用途の ための金材料に新しい無要がもたらされた。これまで、多回路に用いられる金材料の多くは昔 通の厚膜金組成物であった。これらは不不少 付 機媒体中に分散された金固体と無機パインダー の数細粒子で構成される。かかる厚膜材料は の散細粒子ででなる。かかる厚膜材料は の散細粒子ででなる。かかる厚膜材料は ではに望まれるパターンでスクリーン印刷する ことにより適用されるのが普通である。

この種の厚膜材料は極めて重要であり今後も

· ダーが、(1)C1~C10アルキルアクリレート、 C」~C1。アルキルメタクリレートあるいはそ れらの組合せを含む非酸性コモノマーおよび (2)エチレン系不飽和カルポン酸を含む酸性 コモノマーからなるコポリマーまたはインタ ーポリマーであるが、すべての酸性コモノっ - はポリマーの 5 ~ 15重量 % 未満を構成し、 そして上記有機重合体パインダーは100.000 未満の分子量を有し、さらに活性線放射に像 露光した際の組成物は0.62重量%のホウ酸ナ トリウムおよび8.7重量%のプチルセルソル ブを含有する半水溶液中で現像可能なことを 特徴とする半水性現像可能な感光性会導電組 成物を製造するにあたって、各成分を混合す る以前に上記パインダーの微細粒子の成分 (b)を凍結乾燥することを特徴とする方法。

3.発明の詳細な説明

産業上の利用分野

-4-

そうあり続けるであろう。しかしながら、これらの厚膜材料をスクリーン印刷によってパターンに適用する場合、微細な線と間隔の解像度を得ることは困難である。スクリーン性能、スクイーズ硬さ、印刷速度、分散性などのような引くないのスクリーン印刷変数は良好な製品歩留りを得るために最も慎重に制御されかつ絶えず監視されることが必要である。

別の手段は(1)金導電体材料の層を感光性媒体中の分散によって基体に適用すること、(2)活性線放射へ像露光すること、(3)パターンを溶媒現像して層の未露光部分を除去することおよび(4)パターンの残りの露光部分を焼成して残りのすべての有機物質を除去しそして無機物質を焼結することである。

このような手段は米国特許第3,877,950号に 見出される。この特許は

(a) 0.4~ 4 mmのサイズを有する金の散細粒子

ے

- (b) 無機パインダーの微細粒子との混合物が、
- (c) ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメ タクリレートおよびそれらの混合物、
- (d) 光開始系、
- (e) 光硬化性モノマーおよび
- (1) 揮発性非水性有機溶媒

からなる有機媒体中に分散されたコーティング 組成物を開示している。この特許に記載されて いるように、処理にはコーティング組成物を (1)セラミック基体上にスクリーン印刷するこ と、(2)活性線放射に像電光して組成物の露光 部分の硬化を行なうこと、(3)有機溶媒により 現像して組成物の未露光部分を除去することお よび(4)空気中で焼成して有機媒体の揮発と無 機パインダーの焼結を行うことが包含される。

従来の感光性金導電体組成物特に米国特許第 3.877.950号に開示された組成物の欠点は活性

-7-

(b)対(a)の重量比が0.0001~0.25の範囲にあるもの

との混合物が

- (c) 有機重合体パインダー、
- (d) 光開始系、
- · (e) 光硬化性モノマーおよび
 - (1) 有機媒体

からなる有機ビヒクル中に分散されている、酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気中で焼成できる半水性現像可能な感光性金導電体組成物において、上記有機重合体バインダーが、(1)C」~C」。アルキルアクリレート、C」~C」。アルキルメタクリレートあるいはそれらの組合せを含む非酸性コモノマーおよび(2)エチレン系不飽和カルボン酸を含む酸性コモノマーからなるコポリマーまたはインターポリマーであるが、すべての酸性コモノマーはポリマーの5~15重量%未満を構成し、そして上記有機重合体バイ

-9-

級放射に象露光した後かかる材料を現像するのに有機溶媒が必要であり、すなわち有機溶媒は活性線放射に露光されなかった組成物の部分を除去し露光された部分を除去することである。 有機溶媒は健康上および環境上の危険を与える可能性があるので望ましくない場合が多い。それな、活性線放射へ露光した後、水溶液または半水溶液中で現像できる感光性金薄電体組成物の必要性が存在する。

発明の要約

第1の局面では、本発明は

- (a) 20m²/g未満の表面積対重量比を有しそして 粒子の少くとも80重量%が0.5~10μmのサイ ズを有する金固体の数細粒子と
- (b) 550~825℃の範囲のガラス転移温度および 10m²/g未満の表面複対重量比を有する無機パインダーの微細粒子であってその粒子の少く とも90重量%が1~10μmのサイズを有しかつ

-8-

ンダーは100,000未満の分子量を有し、さらに 活性線放射に像露光した際の組成物は0.62重量 %のホウ酸ナトリウムおよび8.7重量%のブチ ルセルソルブを含有する半水溶液中で現像可能 なことを特徴とする半水性現像可能な感光性金 導電組成物に関する。

第2の局面では、本発明は他の成分と混合する前に成分(b)を凍結乾燥する上記感光性金導電体組成物を製造する方法に関する。

発明の詳述

本発明は改良された感光性金導電体組成物に関する。フェルトンの米国特許第3.877.950号に見出される成分は本発明においてこれまでの変形として使用することができるため、 該特許はここに直接再現して一部参考として組み入れることとする。本発明の組成物については米国特許等3.877.950号におけると同じ処理工程を用いることができるが、別の現像剤を用いて活

性額放射に電光されなかった組皮物の部分を除 去しなければならない。

A. 金固体

-11-

しばしば、網酸化物が接着性を改良するために抵加される。網酸化物は数細な粒子の形で存在し、好ましくはその大きさが約0.5~5ミクロンの範囲にあるべきである。網酸化物はCu₁0として存在する時、全組成物の約0.1~約3重量%好ましくは約0.1~1.0%を構成する。Cu₁0の一部または全部をモル当量のCu₀で置換することができる。

B. 無機パインダー

本発明に使用したガラスフリットは金粒子を 鈍結するのを助け金の融点以下の融点を有する よく知られた任意の組成物であってもよい。そ れにもかかわらず、デバイスの十分な事電性を 得るために、無機バインダーのガラス転移温度 (Tg)が550~825℃であり、さらに針ましくは 575~750℃であるのが良い。

もし融解が550℃以下で起るならば有機物質 はカブセル化した方がよく、ふくれは有機物の 調製するのに使用する時、最大粒子のサイズは 膜の厚さを越えてはならない。 金固体の重量に 対し少なくとも80重量%が0.5~10μmの範囲内 に収まるのが紆ましい。

さらに、金粒子の裏面積/重量の比が 20 m²/g を越えないのが好ましい。裏面積/重量の比が 20 m²/gより大きい金粒子を使用する時、添加された無機パインダーの銃成特性は逆に悪い影響を受ける。適切な燃えつくしを得るのが難しくなりふくれが現れる可能性がある。

他の金属の少量を金導電体組成物に加えて導電性の改善することは知られている。しばしばパラジウムは金導電体組成物に加えられる。パラジウム粉末は、一般にパラジウム粒子から構成されていてほぼ球形で、直径が約0.1~10ミクロンであるのが好ましい。パラジウム粉末は全組成物の約0.05~約1.0重量%、好ましくは約0.1~約0.5%を構成する。

-12-

分解につれて組成物中に形成される傾向にある。 一方、825℃以上のガラス転移温度のものは、 900℃より低い焼結温度が使用された時接着性 が悪い組成物を生成する傾向がある。最も好ま しく使用されるガラスフリットはポロシリケー トフリット、例えば鉛ポロシリケートフリット、 ビスマス、カドミウム、パリウム、カルシウム または他のアルカリ土族ポロシリケートフリッ トである。このようなガラスフリットの製造は よく知られており例えば酸化物の形態のガラス 成分を一緒に溶融しそして熔融した組成物を水 中に注いでフリットを形成することから構成さ れている。勿論、バッチ成分としては、フリッ ト製造の通常の条件下で所望の酸化物を生成す る任意の化合物であってもよい。例えば酸化硼 素は磷酸から得られ、二酸化けい素はすい石 (フリント) から得られ、酸化パリウムは炭酸 パリウムなどから得られるであろう。ガラスは、

好ましくは、水でフリット粒子サイズを低下させるように振動ミル(Sweco Co.) 中で粉砕し実質的に均一サイズのフリットを得るようにするのがよい。

固体組成物は凝集物を形成するので、フリットを細かなメッシュの篩に通して大きい粒子を除去する。無機パインダーは10m²/g未満の設面積/重量比を持つべきである。粒子の少くとも90重量%は0.5~10μmの粒子サイズを有することが舒ましい。

無機パインダーは、好ましくは金の重量の
0.01重量%~25重量%であることが好ましい。
無機パインダーの量がさらに多くなると、基体
に対する結合性が低下する。

C. 有機重合体バインダー

バインダーポリマーは本発明の組成物にとって重要である。それは水性処理可能性を考慮し そして高い解像力を与えるものでなければなら

-15-

の酸性コモノマーがポリマーの約5 重量%より
少ない場合は、組成物は半水性塩基性溶液中に
死去されない。15重量%より多い酸性コモノス
が存在する場合は、現像性能が和モノカル
はカーにカーはエチレン系不飽和シール
酸けコモノマーはエチレン系不飽
れいかけるが、アクリル
はフィール
ないかりのでは、カーシーは
ないかりないが、シーシーの
はないのではないが、場合により
できれいに
ないるのではないのではない
ないるのではないのではない
ないるのではない
ないまりに
ないまりに
ないまして
ないまりに
ないまして
ないまし

アルキルアクリレートまたはアルキルメタア クリレートコモノマーがポリマーの少なくとも 75重量%、針ましくは88~92重量%を構成する のが針ましい。 ない。これらの要件は下記のパインダーを選択することによってみたされることがわかった。
すなわち、このパインダーは(1)C.~C.。アルキルアクリレート、C.~C.。アルキルメタアクリレートまたはそれらの組合せからなる非酸性コモノマーおよび(2)全ポリマー重量の少くとも
5 重量%でかつ15重量%より少ない部位を含有するエチレン系不飽和カルポン酸からなる酸性コモノマーからなるコポリマーまたはインターポリマーである。好ましい範囲は8~12重量%である。

組成物の酸性コモノマー成分の存在は本技術にとって重要である。酸官能器は水と水和性有機溶媒の混合物、例えば0.62重量%のホウ酸ナトリウム及び8.7重量%ブチルセルソルブの水溶液中で現像可能性を生ずる。ここで、現像可能性というのは、米国特許第3.458.311号に記載の半水性処理可能性であると考えてよい。こ

-16-

好ましいではないが、ポリマーバインダアーの非酸性部分のアルキルアクリレートの電子ではないが、ポリマーのアルキルメタアクリレートの電子であるの例として他の非酸性コモマーを約50重量%まできる。とれらの例理したができる。を下記の物理の放送がより、大きにはない。などをあげることができる。然しなり難したい、アクリルアミド、スチレン、メチルステレンなどをあげることができる。然しなり難したがないに燃え、マーの約25重量%未満を用いることが好ましい。

単一コポリマーまたはコポリマーの組合せは、 それらの各々が上記の基準を満足するならばパ インダーとして使用できることが認められるで あろう。上記のコポリマーに加えて、他のポリ マーパインダーの少量を加えることは可能であ る。これらの例としては、ポリオレフィン例え ばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプチレン、ポリイソプチレンおよびエチレン - プロピレンコポリマー: および低アルキレンオキサイドのポリマーであるポリエーテル、例えばポリエチレンオキサイドをあげることができる。

ポリマーは、慣用の溶液重合技術によるアクリレート重合の当業者によって製造することができる。

-19-

D. 光開始系

適当な光開始系は、熱的に不活性であるが 185℃またはそれ以下で活性線に露光してフリ ーラジカルを発生するものである。これらは、 共役した炭素環系において2つの分子内環を有 する化合物である価値または未開格の名称キノ ン、例えば、9,10-アンスラキノン、2-メチ ルアンスラキノン、2-エチルアンスラキノン、 2-ターシャリープチルアンスラキノン、オク タメチルアンスラキノン、1,4-ナフトキノン、 9.10-フェナントレンキノン、ベンツ(ザ)アン トラセン - 7,12 - ジオン、2,3 - ナフタセン -5,12-ジオン、2-メチル-1,4-ナフトキノ ン、1.4-ジメチル・アントラキノン、2.3-ジ メチルアントラキノン、 2 - フェニルアントラ キノン、2.3-ジフェニルアントラキノン、レ テンキノン、7,8,9,10-テトラヒドロナフタセ ン-5,12-ジオンおよび1,2,3,4-テトラヒド

に冷却して、サンブルを採取してポリマーの粘度、分子量、敵当量等を測定する。

さらに、酸含有パインダーポリマーの分子量を100,000未満の数値、好ましくは50,000未満、さらに好ましくは20,000未満に保つことが必要である。

該組成物がスクリーン印刷によって適用されるならば、パインダーポリマーの Tg (ガラス転移進度) は100で以上が好ましい。

スクリーン印刷をした後、該ペーストは通常 100℃までの温度で乾燥されこの温度以下のTg のものは、一般に極めて粘着性のある組成物と なる。スクリーン印刷以外によって適用される 物質に対してはさらに低いTg値を採用すること ができる。

有機ポリマーバインダーは、一般に乾燥光重合成層の全重量に基ずいて 5 ~ 45重量%の量で存在する。

- 20 -

ロベンツ(ザ)アントラセン - 7.12 - ジオンを包含する。また有用である他の光開始剤は、いくらかが85℃のような低い温度でも熱的に活性であるとしても米国特許第2.760.863号に記述されていて、講接の(ビンナル)ケタールドニルアルコール、例えばベンゾイン、ピパロイン、アシロインエーテル、例えばベンゾインメチルおよびエチルエーテル;α-ヒドロカーボンー置換芳香族アシロイン、これにはα-メチルベンゾイン、α-アリルベンゾインおよびα-フェニルベンゾインを包含する。

光還元性染料および還元剤として米国特許第2.85C.445号、第2.875.047号、第3.097.096号、第3.074.974号、第3.097.097号および第3.145.104号に開示されたものならびに米国特許第3.427.161、第3.479.185および第3.549.367号において開示されているようなフェナチン、オキサチンおよびキノンクラスのミ

ヒラーズケ・トン (Micher's Retone)、ベンソフェノン、水素供与体を有する2.4.5-トリフェニルイミダゾイルダイマーの染料が開始剤として使用することができる。また、米国特許第4.162,162号に開示された増感剤は光開始剤および光重合抑制剤と共に用いて有用である。光開始剤または光開始系は乾燥光重合性層の全重量に基づいて0.05重量%~10重量%の量で存在する。

E. 光硬化性モノマー .

本発明の光硬化性モノマー成分は、少なくとも1個の重合性エチレン蓋を有する少くとも1個の付加重合性エチレン系不飽和化合物で構成されている。

このような化合物は、フリーラジカルによって開始され、連鎖成長付加重合してポリマーを 形成しうるものである。モノマー化合物は、非 ガス性で、すなわち、100℃以上の沸点および

-23-

およびジメタアクリレート、2,2-ジメチロー ルプロパンジアクリレートおよびジメタアクリ レート、グリセロールジアクリレートおよびジ メタアクリレート、トリプロピレングリコール ジアクリレートおよびジメタアクリレート、グ リセロールトリアクリレートおよびトリメタア クリレート、トリメチロールプロパントリアク リレートおよびトリメタアクリレート、ペンタ エリスリトールトリアクリレート、およびトリ メタアクリレート、ポリオキシエチル化トリメ チロールプロパントリアクリレートおよびトリ メタアクリレートおよび米国特許第3.380.381 号に開示していると同様な化合物、2.2~ジ(p - ヒドロキシフェニル) - プロパンジアクリレ ート、ペンタエリスリトールテトラアクリレー トおよびテトラメタアクリレート、2.2-ジー (p - ヒドロキシフェニル) - プロパンジアク リレート、ペンタエリスリトールテトラアクリ

有機重合性パインダー上における可塑的作用を 有している。

単独で使用するかまたは他のモノマーとの組 合せで使用することができる適当なモノマーと しては、t-ブチルアクリレートおよびメタア カリレート、1、5 - ペンタンジオールジアクリ レートおよびジメタアクリレート、N.N-ジメ チルアミノエチルアクリレートおよびメタアク リレート、エチレングリコールジアクリレート およびジメタアクリレート、1.4-ブタンジオ ールジアリレートおよびジメタアクリレート、 ジェチレングリコール、ジアクリレートおよび ジョタアクリレート、ヘキサメチレングリコー ルジアクリレートおよびジメタアクリレート、 1.3-プロパンジオールジアクリレートおよび ジメタアクリレート、デカメチレングリコール ジァクリレートおよびジメタアクリレート、 1.4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、

- 24 -

レートおよびテトラメタアクリレート、2,2-ジ(p‐ヒドロキシフェニル)‐ブロバンジメ タアクリレート、トリエチレングリコールジア クリレート、ポリオキシエチルー1,2-ジー(p - ヒドロキシフェニル)プロパンジメタアクリ レート、ピスフェノールーAのジー(3-メタ アクリロキシー 2 - ヒドロキシブロピル) エー テル、ビスフェノールAのジー(3-アクリロ キシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、ビ スフェノール - A のジー (2 - メタアクリロキ シェチル)エーテル、ビスフェノール - A のジ (3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、ピスフェノール - Aのジー(2 - ア クリロキシエチル)エーテル、1.4-ブタンジオ ールのジー(3-メタアクリロキシ-2-ヒド ロキシプロピル) エーテル、トリエチレングリ コールジメタアクリレート、ポリオキシブロビ ルトリメチロールプロパントリアクリレート、

プチレングリコールジアクリレートおよびジメタアクリレート、1.2.4-ブタントリオールトリアクリレートおよびトリメタアクリレート、2.2.4-トリメチル-1.3-ベンタンジオールジアクリレート およびジメタアクリレート、1-フェニルエチレン-1.2-ジメタアクリレート、ジアリルフマレート、スチレン、1.4-ベンゼンジオールジメタアクリレート、1.4-ジイソプロペニルベンゼンおよび1.3.5-トリイソプロペニルベンゼンを包含している。

少なくとも300の分子量を有するエチレン系不飽和化合物、例えば、炭素2~15のアルキレングリコールまたは1~10のエーテル結合のポリアルキレングリコールから製造したアルキレンまたはポリアルキレングリコールジアクリレートおよび米国特許第2、927、022号に開示したもの、例えば、特に末端結合として存在する場合複数の付加重合性エ

-27-

ンダーの有効なぬれを保証するのに分散剤を加 えるのが好ましい。完全に分散した無機パイン ダーは良好なスクーリン印刷に必要な特性、均 展性特性および燃えつくし特性を有する光活性 ペーストの調製に望ましい。分散剤は、重合体 パインダーが無機固体を結合したりしめらせて **農集物のない系を生ずるのに役立つ。 選択さ** れるべき分散剤はH. L. Jakubauskasによる Journal of Coating Technology, vol. 58; Number 736; 71~82頁の "Use of A-B Block Polymers as Dispersants for Non-aqueous Coating Systems"に大体記述してあるA-B用 分散剤である。 有用な A - B 用分散剤は、米 国特許第3,684,771号、第3,788,996号、第 4.070.388および4.032.698および英国特許第 1,339,930号に開示されており、その各々を参 考としてここに組入れている。好ましいA-B 用分数額は、米国特許第4,032,698号に開示さ

チレン結合を有するものも有用である。

好ましいモノマーは、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート およびメタアクリレート、エチル化ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびメタアクリレート いつ マクリレート および1,10 - デカンジオールジメチルアクリレートである。

他の好ましいモノマーは、モノヒドロキシボリカプロラクトンモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量、約200)、およびポリエチレングリコール400ジメタアクリレート(分子量、約400)である。不飽和モノマー成分は乾燥光度合性層の全质量に基づいて2~20重量%の量で存在する。

F. 分散剂

有機ポリマーおよびモノマーによる無機バイ

- 28 -

れている下記の構造式で表されるポリマー物質 である。

$$\begin{bmatrix} O & H \\ I & I \\ I & I \end{bmatrix}_{\mathbf{A}} \mathbf{Y} \begin{bmatrix} H & O \\ I & H \\ N - \mathbf{C} - \mathbf{A} \end{bmatrix}_{\mathbf{A}}$$

ただし式中、

Qは下記 a ~ d の重合体または共重合体セグ メントであり、

- a. アルカノールまたは炭素原子 1 ~ 18を有するアクリル酸またはメタアクリル酸エステル:
- b. スチレンまたはアクリロニトリル;
- c. エステル部分が炭素原子 2.~18を含むビニルエステル;または
- d. ピニルエーテル:

X は連鎖移動剤の改基であり;

Y はイソシアネート基を除去した後のジー、 トリーまたはテトライソシアネートラジカルの **改基を示す。**

A は反応前の物として 5 ~1 4 の p K a 値 または それらの塩を有する塩基ラジカルの残基; および

mおよびnは1、2、または3であって総計4を越えない。ただしnが2または3の場合はAの1つだけが定義した通りであることが必要である。このクラスのうちで特に好ましいものは、以後A-B分散剤Iとして表わされる、次式の構造を有するポリマー物質である。

式中、Qは平均分子量6000~8000を有するメチルメタアクリレートポリマーのセグメントである。また特に好ましいものは以下の構造式で喪

-31-

H. 有被媒体

有機媒体の主な目的はセラミックまたは他の 基体に容易に適用できるような形態で組成物の 数細な固体の分散物のビヒクルとして作用する ことである。したがって、第1に有機媒体は固 体が十分な安定性で分散できるものでなければ · わされる重合体物質の内の1つである。

式中、Qはブチルメタアクリレートの約20単位を有するアルキルメタアクリレート重合体セグメントであり、nは20、mは8~12であって、Rは連鎖停止剤残益である。この分散剤は以後A-B用分散剤Iと表わされる。

分散剤は一般に感光性導電体組成物に基づいて0.1~5.0重量%の量で存在する。

G. 安定剂

網または銅酸化物が金導電体組成物中に存在 する場合、安定剤を加えることが好ましい。安

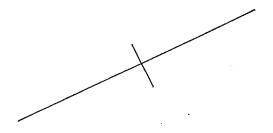
- 32 -

ならない。第2に、有機媒体のレオロジー性は 良好な適用性を分散物に与える程度でなければ ならない。

分散物を膜にしようとする場合、その中にセラミック固体と無機パインダーが分散される有機媒体は揮発性有機溶媒中に溶解された重合体パインダー、モノマーおよび開始剤場合によりその他の溶解物質例では可塑剤、離型剤、分散剤、剥離剤、防汚剤および混濁剤よりなっている。

有機媒体の密媒成分は溶媒の混合物であってもよく、ポリマーおよび他の有機成分の完全な溶液を得そして大気圧で比較的低いレベルの熟を加えて溶媒を分散物から蒸発させるのに十分高い揮発性を有するように選択される。さらに、溶媒は有機媒体に含有される任意の他の添加物の沸点および分解温度以下で十分に沸とうしなければならない。したがって、150℃以下の常

正沸点を有する 密葉が最もひんぱんに用いられる。 かかる 密葉にはベンゼン、アセトン、キシレン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、1.1.1ートリクロロエタン、テトクロロエチレン、アミルアセテート、2,2,4ートリエチルベンタンジオールー1,3ーモノーイド、エチレングリコールモノアルキルおよびジアルキルエーテル例えばエチレングリコールモデルホープロピルエーテルが包含される。 膜を形成するためには、その揮発性の故にメチレンクロライドが特に好ましい。



- 35 -

よびポリエステル可塑剤がある。ジブチルフタレートは比較的小さい機度で有効に使用できるのでアクリルポリマー系にひんばんに用いられる。

光重合性組成物は約0.0001インチ(0.0025cm)ないし約0.01インチ(0.025cm)またはそれ以上の乾燥強関厚さで支持体フィルムに強布される。好ましくは温度変化に対して高度の寸法安定性を有する適当な別難性支持体は高重合体、例えばポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステルで構成される広範囲のフィルムから選択してもよったはそれ以上の厚さを有していてもよい。剥離性支持体を除去する所に認識というとは、もちろんそれはそれによりない。

- 36 -

リ (エチレンオキサイド) 、ヒドロキシエチル 化アルキルフェノール、トリクレジルホスフェ ート、トリエチレングリコールジアセテートお

去するならば、このような制限は適用されない。 特に適当な支持体は約0.0001インチ(0.0025cm) の厚さを有する透明なポリエチレンテレフタレ ートフィルムである。

要素が除去できる保護カパーシートを有さないでロール形態で保存しようとする場合、剥離性支持体の反対側にはワックスまたはシリコーンのような物質の薄い離型層が適用されていいた動き性物質に粘着しないようにすることが好ましい。別の場合には、被覆された光重合性層なの接着は被覆すべき支持体面の火炎処理または放電加工処理によって優先的に増大させてもよい。

使用時に適した除去可能な保護カバーシートは上記と同じグループの高重合体フィルムから選択してもよくそして同じ広い範囲の厚さを有していてもよい。0.0001インチ (0.0025cm) 厚さのポリエチレンのカバーシートは特に適して

いる。上記の支持体およびカバーシートは使用前の保存中の光重合性層に良好な保護を与える。

一方、分散物を厚膜ペーストとして適用しようとする場合、普通の厚膜用有機媒体を適当な レオロジー調整剤と低揮発性溶媒と共に使用することができる。

-39-

ーブ性であってもよくあるいは組成物に導入される 添加物に 依存してニュートン性を有する。 組成物はニュートン性であることが好ましい。

分散物中の有機媒体対無機固体の比はかなり変化しそして分散物を適用しようとする方法と使用される有機媒体の種類に左右される。普通、良好な被覆面限を得るためには分散物は50~90 重量%の固体と50~10重量%の有機媒体を含有する。かかる分散物は通常半流動体コンシステンシーを有しそして普通「ペースト」と称される。

ベーストは3本ロールミルで調製するのが好都合である。ベーストの粘度は典型的には25~200P.S.の範囲内にある。用いられる有機媒体の量と種類は最終の所望調合物の粘度と印刷厚さによって主に決定される。

光重合性組成物がその本質的な性質を保持する限り、有機媒体は少量の他の成分例えば顕料、

競成された組成物の満足のいく外観も重要であ ス

これらのすべての基準にかんがみて、広範囲の不活性液体を有機媒体として用いることができる。多くの厚膜組成物のための有機媒体は典型的には溶媒中の有機成分(パインダー、モノマー、光開始剤など)の溶液である。溶媒は普通130~350℃の範囲内で沸とうする。

厚膜適用のために最も広く用いられる溶媒は
α-またはβ-テルピネオールのようなテルン
・ケロシン、ジブチルフタレート、カルルビトールアセテート、ブチルカルビトールである。
ト、ヘキサメチレングリコールおよびたのである。
ないではいるではいる。
ないないではいる。
ないないではいる。
ないないではいる。
ないないではいる。
ないないではいる。
ないないではいる。
ないないないではいる。
ないないに関合される。

慣用技術によれば、最終組成物はチャントロ

- 40 -

乗料、熱重合抑制剂、接着促進剤例えばオルガ ノシランカップリング剤、可塑剤、適布助剤例 えばボリエチレンオキサイドなどを含有してい てもよい。オルガノシランは無機粒子の重量に 甚づいて3.0重量%またはそれ以下の量で特に 有用である。被処理粒子は有機物の量をさらに 低減させることができその結果焼成時の燃焼が さらに容易になる。

処 理

感光性金導電体組成物は膜の形で基体にあるいは例えばスクリーン印刷によってペーストの形で基体に適用されるのが普通である。 その後、金導電体組成物は露光されている部分を定めるために活性線放射に像露光される。 現像は層の未露光部分を除去することによって行なわれる。半水性現像のために、組成物は放射に露光されない部分で除去されるが、露光部分は水中の

0.62重量%のホウ酸ナトリウムおよび8.7重量 %のブチルセルソルブを含有する溶液のような 液体を用いることによって実質上影響されない であろう。本発明では、実際の使用に水中の 0.62重量%のホウ酸ナトリウムおよび8.7重量 %のブチルセルソルブを用いて現象を行う必要 はなく、例えば他のアルカリおよび他の溶媒を 用いてもよいことが理解される。しかしながら、 本発明の組成物はそのようなホウ酸塩が多い 媒溶液中での現像可能性を有する。一般に、 添加される溶媒の量は 適切な 現像に必要な 最低量 が保持されるが、 好ましくは 20重量 %未満である。 温常、現像は 0.25~2 分以内で行なわれ

その他の処理段階は慣用のものでよいが焼成 操作が行なわれる前に行うことができる。 焼成 は有機成分を揮発させかつ無機パインダーと金 固体を続結させるために行なわれる。 焼成は酸

-43-

バインダー: 90%のメチルメタクリレートお よび10%のメタクリル酸のコポリマー (分子量50,000、Ts=120℃、酸価120)

C. モノマー

モノマーI: TEOTA 1000 - ポリオキシエチル 化トリメチロールプロバントリアクリレ - ト (分子量1.162)

モノ.マー耳:TMPTA-トリメチロールプロパ ントリアクリレート

D. 溶媒

ブチルカルビトールアセテート

E. 開始刑

BP: ベンゾフェノン MK: ミヒラーケトン

F. 安定剂

イオノール:2.6-ジーt-ブチル-4-メ チルフェノールペンゾトリアゾール

-45-

G. 分散剂

化性雰囲気または実質上非酸化性の雰囲気中で行なわれる。好ましい酸化性雰囲気は空気である。「実質上非酸化性の雰囲気」とは有機物質の酸化を行うために十分な酸素を含有する雰囲気を意味する。実際には、10~200ppm 0。の窒素雰囲気が本発明の導電体組成物を焼成するために用いることができることがわかった。

(実施例)

以下の実施例において、特に断りがなければ すべての接度は重量部でそして温度は℃で扱わ される。

皮分材料

A. 無機物

ガラスフリット: (成分モル%)酸化鉛(63.3)、二酸化ケイ素 (29.6) 、酸化カドミウム
(3.1) 、アルミナ (4.0)

金粉末:球状の金(粒径1.7~2.7#m)

B. 重合体パインダー

-44-

A-B分散剂I:上記参照

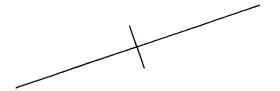
A - B 分散剂 I: 上記参照

半水性処理可能な感光性ペーストの製造

A. 有機ピヒクルの製造

有機成分、溶媒およびアクリル系ポリマーを混合し、撹拌しながら135℃まで加熱しそしてすべてのパインダーポリマーが溶解するまで加熱および撹拌を維練でた。次いで溶液を100℃まで冷却しそして開始剤および安定化剤を加えた。この混合物を次に100℃で撹拌して固体を溶解し、その後溶液を400メッシュフィルターを通過させそして冷却せしめた。

使用したビヒクルは以下の組成を有する (ここで海市は都で変わされる):



•	ビヒクル	
	<u> </u>	1
バインダー	30.0	35.0
ブチルカルビトールアセテート	64.9	59.9
ベンゾフェノン	4.0	4.0
ミヒラーケトン	0.8	0.8
イオノール®	0.3	0.3
ベンゾトリアゾール	3.0	3.0

B. ガラスフリットの製造

8 kgのガラスフリットを0.5(直径)×0.5(長さ)のアルミナシリンダーを用いるSwecoミルで8 2 の水中において約16時間散粉砕してD50粒度分布2.3~2.7μを達成した。次いで、フリット-水混合物を11.5 V および30 A のDC設定においてS.G.Franz 241F2型磁気分離機を通過させた。

ガラスフリット混合物を次にVirtis Consol 12フリーズドライヤーを用いて凍結乾燥した。 この操作はすべての水を取り除くのに通常3日

-47-

おいて汚れの汚染を避けるべく住意を払った。 工程の作業はクラス-100のクリーンルームで 行なった。

ペーストを325~400メッシュスクリーンを用いるスクリーン印刷によりセラミック製品に塗布した。製品を窒素または空気の雰囲気のオーブン中において75~100℃で乾燥した。乾燥したコーティングの厚さは20μであった。

製品をBerkey-Askor真空印刷機または平行HTG UV電光顔を用いて、真空印刷機においては15秒の望素パージおよび15秒の引落しを使用して、フォトターゲットを通して露光した。最適の電光時間は現像後に正確なサイズのラインを得るため最良の露光で情報を与える露光シリーズから決定した。

露光した製品は0.62重量%のホウ酸ナトリウム、8.7重量%のセルルソルブおよび残りは水を含有するDupont社製ADS-24プロセッサーを

を要する。

C. ベースト調製

金ペーストは有機ビヒクル、モノマー(複数ではより放射を混合用容器中で混合するスプリットおよび分散を混合物を約12時間といいて、組成物を次した。組成物を設立した。組成物を約12時間によりはない。には、150psiのロール圧で3つのロールを150psiのロール圧で3つのロールには、から回ミルを通過させることで十分でした。この時点におけて、強いでは、2000には、20

D. 処理条件

汚染は欠陥をもたらしうるのでコーティング 組成物の製造工程においてそして製品の製造に

-48-

用いて現像した。温度は20~45℃に維持した。 炭酸ナトリウム現像液を4フィートのチェンパーを通して現像速度3・4~15フィート/分で30psiにおいて噴霧した。現像した製品を強制 通風オーブン中において75℃で15分間乾燥した。

乾燥した製品を空気炉中において最高温度 850つ、90分サイクルで燃焼した。別法として、 それらは実質的に非酸化性の窒素(0.=10ppm) 雰囲気中において900℃で2.5時間燃焼した。

解像度は試験ターゲットを通じて露光した製品から、ラインが直線で重なりがなくそして再現性が速成されうるライン間隔を最も散細なライン間隔として決定した。感光度は光度計を用いて乾燥した感光性導電体組成物の表面における光度を測定しそして最適な霧光に必要とされる時間まで繰り返す(aultiplying)ことにより決定した。

奥施例 1~7

以下に示す組成物を用いて上記のようにして製品を製造した。すべての場合において、 2 milのライン解像度を達成することができそ して感光度は8~72mj/cm²であった。濃度は部で表わされる。

	<u> </u>						
	1	2	_3_	4	_5_	6	7
金粉末	78	78	78	78	78	78	78
ガラスフリット	5	5	5	5	4	5	5
ビヒクルI	20	-	-	-	-	20	-
ピヒクルⅡ	-	17.5	20	15	12	-	17.5
モノマーI	3.5	3.5	3.7	3	2.8	3.5	3.5
モノマー『	8.0	0.8	1.0	0.5	0.4	0.8	0.8
分散剂I	-	-	-	-	-	2.0	-
分散剤Ⅱ	-	-	-	-	-	-	2.0

本発明の要旨および想様を以下に示す。

1)(a) 20x²/g未満の表面積対重量比を有しそし -て粒子の少くとも80重量%が0.5~10μmの

-51 -

れらの組合せを含む非酸性コモノマーおよび
(2)エチレン系不飽和カルポン酸を含む酸性
コモノマーからなるコポリマーまたはインターポリマーであるが、すべての酸性コモノマーはポリマーの5~15重量%未満を構成し、そして上配有機重合体パインダーは100,000
未満の分子量を有し、さらに活性線放射に像
は光した際の組成物は0.63重量%のホウ酸ナトリウムおよび8.7重量%のブチルセルソルブを含有する半水溶液中で現像可能な感光性金導電組成物。

- 2) 有機重合体パインダーがメチルメタクリレートのコポリマーである前記1項の組成物。
- 3) 酸性コモノマーがバインダーの15重量%未 満を構成する前記1項の組成物。
- 4) 有根重合体バインダーの分子量が50.000未 満である前記3項の組成物。

サイズを有する金固体の散細粒子と

(b) 550~825℃の範囲のガラス転移温度および10=2/g未費の表面積対重量比を育する無機パインダーの散細粒子であってその粒子の少くとも90重量%が1~10μmのサイズを有しかつ(b)対(a)の重量比が0.0001~0.25の範囲にあるもの

との混合物が

- (c) 有機重合体パインダー、
- (d) 光開始系、
- (e) 光硬化性モノマーおよび
- (1) 有機媒体

からなる有機ビヒクル中に分散されている、酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気 中で焼成できる半水性現像可能な感光性金運 電体組成物において、上記有機重合体パイン ダーが、(1)C1~C1.*アルキルアクリレート、 C1~C1.*アルキルメタクリレートあるいはそ

- 52 --

- 5) 分子量が20,000未満である前記4項の組成物。
- 6) 有機媒体がブチルカルビトールアセテートである前記1項の組成物。
- 7) 有機媒体が分散剤を含有する前記 1 項の組成物。
- 8)(a) 20 m³/g未満の表面積対重量比を有しそして粒子の少くとも80 重量%が0.5~10 μmのサイズを有する金固体の散細粒子と
- (b) 550~825°0の範囲のガラス転移温度および10 m²/g未満の表面積対重量比を有する無 ・投バインダーの散却粒子であってその粒子 の少くとも90重量%が1~10 д mのサイズを 有しかつ(b)対(a)の重量比が0.0001~0.25 の範囲にあるもの
- との混合物が
- (c) 有機重合体パインダー、 ·
- (d) 光開始系、

(e) 光硬化性モノマーおよび

(1) 有機媒体

からなる有機ビヒクル中に分散されている、 酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気 中で焼成できる半水性現象可能な感光性金導 電体組成物において、上記有機重合体パイン ダーが、(1)C,~C,oアルキルアクリレート、 C,~C,aアルキルメタクリレートあるいはそ れらの組合せを含む非酸性コモノマーおよび (2)エチレン系不飽和カルポン酸を含む酸性 コモノマーからなるコポリマーまたはインタ - ポリマーであるが、すべての敵性コモノマ - はポリマーの 5 ~ 15重量 % 未満を構成し、 そして上記有機重合体パインダーは100,000 未満の分子量を有し、さらに活性線放射に像 露光した際の組成物は0.62重量%のホウ酸ナ トリウムおよび8.7重量%のブチルセルソル ブを含有する半水溶液中で現像可能なことを

特徴とする半水性現像可能な感光性金導電組 成物を製造するにあたって、各成分を混合す る以前に上記パインダーの微細粒子の成分 (b)を凍結乾燥することを特徴とする方法。

g) 有機媒体が分散剤を含有する前記 8 項の方法。

特許出額人 イー・アイ・デユポン・ド・ネモ アース・アンド・コンパニー

代理人 弁理士 高 木 千



外 2 名

- 55 -

第1頁の続き

®Int.Cl.5		識別記号		庁内整理番号
G 03 F	7/004 7/032			7124-2H 9019-2H
H 01 B	1/16		Z A	7244-5G 7244-5G
H 05 K	1/22 1/09		Ā	8727-5E
	3/10	1	С	6736-5E

- 56 -

手统 補正 書(方式)

平成 2 年 11 月 29日

特許庁長官 植松 散 駿

1.事件の表示

平成2年特許顕第218292号

2.発明の名称

半水性現象可能な感光性会導電体組成物

3.補正をする者

事件との関係 特許出顧人

住所 アメリカ合衆国デラウエア州ウイルミントン. マーケットストリート1007

名称 イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・ コンパニー

4.代 理 人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル) 電話 (261)2022 ...

氏名 (9173) 高 木 千

27)

5.補正命令の日付

平成2年11月13日 (発送日 平 2.11.27)

6.補正の対象

明細書全文



7. 補正の内容

顧客に最初に版付した明細書の浄書・別紙のと おり(内容に変更なし)。

-2-

ᅜ